

**תפוצת מזהמים אורגניים רעילים במי הירקון:  
זיהוי, מוצא וגורל**

דו"ח שנתי מוגש למשרד לאיכות הסביבה ולרשות נחל הירקון

ע"י:

חיים רב-אחא<sup>1</sup>, לודמילה גרויסמן<sup>1</sup> ועובדיה לב<sup>2</sup>

<sup>1</sup>המעבדה לחקר איכות המים, משרד הבריאות

<sup>2</sup>היחידה למדעי הסביבה, ביה"ס למדע יישומי, האוניברסיטה העברית בירושלים

ספטמבר 2001



60513905

## מבוא

הירקון הוא הגדול בנחלי הארץ הנשפכים לים התיכון. אורך האפיק הראשי של הירקון הוא 27.5 ק"מ. שטח אגן ההיקוות של הירקון שמשתרע בלב הארץ הוא כ- 1,804 קמ"ר והוא מנקז חלק מהרי יהודה והשומרון, מהר גריזים בצפון ועד אזור מעלה החמישה בדרום. כמות המשקעים הממוצעת באגן היקוות היא כ- 600 מ"מ בשנה, שהם כ- 1,100 מיליון מ"ק מים בשנה. אפיק הירקון נמצא במגע עם שני האקוטיפרים הראשיים של ישראל: אקוטיפר ההר ואקוטיפר החוף, ולו ארבעה יובלים עיקריים, שהם נחל איילון, נחל שילה, נחל רבה ונחל קנה.

עד לשנות החמישים זרמו בירקון כ- 220 מ"ק/שנה מי מעיינות מראש העין. בנוסף למי המעיינות, זרמו בירקון וביובליו מי נגר מגשמים, בנפחים שבין 0.2 מ"ק לשנה בחורף 1959/60, לבין כ- 300 מ"ק/שנה בחורף 1991/92. נפח הנגר השנתי הממוצע הזורם לירקון הוא כ- 30 מ"ק/שנה (בן צבי, 1995). בעבר הנחל תיפקד כמערכת אקולוגית טבעית ועשירה עם מספר גדול של בעלי חיים וצמחייה מגוונת.

החל משנות החמישים דולדלו מקורות הירקון על ידי שאיבה אינטנסיבית ממקורות ראש העין, ואפיק הירקון זוהם בהדרגה בשפכי המועצות המקומיות כפר סבא, הוד השרון, רמת השרון ואחרות שהוזרמו אחרי טיפול בלתי הולם או ללא טיפול כלל, לערוץ הנחל. הרחבה משמעותית בתשתיות במרחב המטרופולין של תל-אביב, הקמת כבישים, פסי רכבת, תחנות מיתוג, תעשיות כבדות ומזהמות הן מקור נוסף לזיהום הנחל. מזבלות שהוקמו לאורך הנחל, מזרימות לירקון עם תשטיפיהן זיהומים בלתי מבוקרים. כתוצאה מכך, הירקון הפך לאפיק מים מזוהם, צמחיה ובע"ח שנמצאו בעבר לאורך הנחל וגדותיו נפגעו, יופיו נפגם ולא ניתן היה לנצלו לקייט, לרחצה ונופש.

בשנים האחרונות, ובעיקר הודות להקמת רשות נחל הירקון, הנחל משוקם בהדרגה. הרשויות המקומיות שהיו המזהם העיקרי, מטפלות עתה בביוב העירוני, ועם הקמת מתקן טהור לשפכי רמת השרון תמנע אף ההזרמה של שפכים אלה לירקון.

אפיק נחל הירקון מתחלק, כיום, לשלושה קטעים עיקריים בעלי איכות מים שונה:

**הקטע הנקי** - ממעיינות ראש העין ועד מפגש נחל קנה, אורכו כ- 7.5 ק"מ. קטע זה נוקה ונמצא בתהליך שיקום וכיום מוזרמים בו בין 0.8 ל- 4 מ"ק/שנה מים שפירים שמקורם ממעיינות ראש העין. רק לעתים רחוקות, כאשר יש תקלות בתפעול מכון הטיפול בשפכים בראש העין, מוזרמים שפכים גם לקטע זה של אפיק הנחל. זיהום נוסף בקטע זה יכול להיגרם מסחף משטחים חקלאיים סמוכים בעונות הגשמים.

**הקטע המזוהם** - ממפגש נחל קנה עד ל"שבע טחנות" שאורכו כ- 16 ק"מ. לקטע זה מוזרמים קולחין (שפכים מטופלים) של כפר סבא והוד השרון, קולחין של רמת השרון ושפכים של קלקיליה. מקור נוסף לזיהומים בקטע זה, הוא נחל שילה היכול להזדהם עם זרימתו לאורך אזור התעשייה של פתח תקווה. תשטיפי מזבלות (כגון מאזור סגולה) שככל הנראה מזרימה באופן בלתי סדיר חלק משפכי לירקון. תרומת התעשייה לזיהום מי הירקון וגם תרומת המזבלות לא ידועים.

**הקטע המלוח** - מ"שבע הטחנות" ועד השפך לים שאורכו כ- 4 ק"מ, ואליו חודרים מים על פי תנודות גאות ושפל באזור. קטע זה מאופיין במיוחד במי הקירור המלוחים המוחזרים לירקון מתחנת החשמל רידינג.

רשות נחל הירקון מפעילה מערך ניטור קבוע של איכות מי הירקון משנת 1993 ואילך.

מדדי איכות המים שנבדקים הם מדדים כלליים ( חמצן מומס, הגבה, מוליכות, צח"ב, צח"כ, מוצקים

מרחפים, אמוניה, סולפיד וקולי צואתי). ממדים אלה חשובים מאוד למעקב אחר כניסת מזהמים מביוב עירוני, ולמעקב אחרי פוטנציאל הטיהור העצמי של הנחל. אולם מדדים אלה אינם משקפים את הזיהום התעשייתי או את תרומת חומרי ההדברה מהסביבה, ולכן אינם יכולים לסייע באיתור מקורות זיהום. מקורות הזיהום העיקריים של הירקון כיום, כפי שצוין לעיל הם, אם כן, מתקני תעשייה ומזבלות והחקלאות הסמוכים לערוץ הנחל, ושפכים עירוניים שאינם מטופלים.

אספקט נוסף שלא נבדק הוא מהות ותפוצת המזהמים, ובפרט מזהמים אורגניים בירקון. האם מזהמים שהוזרמו לנחל נשארים במים, או נספחים לבוצה, והאם קיימת חלוקה של המזהמים בין המים לבין הבוצה והחומרים המרחפים. רוב המזהמים האורגניים הידועים, שצפויים להתגלות בירקון, כמו חומרי תעשייה וחומרי הדברה הם חומרים הידרופוביים, בעלי מסיסות נמוכה במים. דווקא בגלל התכונות הללו המזהמים האורגניים עלולים להצטבר בבוצה ולהפוך עם הזמן למקור זיהום רציני. אפילו אם לאחר הפעלת מתקני הטיהור יוזרמו לירקון מים שאינם מזהמים, החומרים שהתרכזו בבוצה יתחילו להשתחרר לתוך המים ולזהם אותם.

### הממצאים של שנת המחקר הראשונה

עייף המטרות שהוגדרו בהצעת המחקר לשנת המחקר הראשונה נבדקו בדיגומים חוזרים דגימות מים מתחנות מס' 1,3,4 ו-7 שמהווים קטעים שונים של הנחל על מנת לקבוע מהות המזהמים האורגניים. בשני הדיגומים הראשונים נבדקה רשימת מיקרומזהמים אורגניים שנכללים בתקנות בריאות העם (נספח מס' 1), והחומרים הנ"ל לא נמצאו כלל או נמצאו בעקבות לא משמעותיות. לכן נעשה דיגום נוסף שמטרתו העיקרית הייתה לבצע סריקה כללית (screening) על מנת לברר האם יש מזהמים אורגניים אחרים בנחל, ואם כן אלו. כמו כן נבדקו דגימות סדימנט מתחנות מס' 3,4 ו-7 להערכה ראשונית של מצב זיהומו.

בתוצאות הסריקה הכללית, נמצא שמעלה הנחל באזור נופרים (תחנה מס' 1), סמוך למעינות ראש העין, נקי. התגלו מספר חומרים טבעיים, כמו Citrate או Squalene, שמקורם יכול להיות באצות וצמחי מים. אזורי הנחל המזהמים ביותר נמצאו מיד לאחר המפגש עם נחל קנה (תחנה מס' 3) ובאזור גשר תע"ש (תחנה מס' 3.4). הרבה מהחומרים שנמצאו היו פנולים, ופנולים מותמרים על-ידי קבוצות שונות, שמקורם האפשרי בשפכי תעשייה ואו. פירוק טבעי של חומרים הומיים טבעיים שנמצאים בירקון בריכוז גבוה מאוד. חומרים אחרים כמו benzothiazol או benzene dichloroisocyanate או ethanolbutoxy phosphate עשויים להיות תוצרי ביניים לחומרים תעשייתיים (וגם לציפויים).

החומרים שנמצאו הכי הרבה וגם בכמויות הכי גבוהות, היו חומרי רפואה או חומרים שמשמשים לסניטוזות של חומרי רפואה. בין החומרים הללו כדאי לציין מספר דוגמאות כמו carbamazepine, naproxen, gemfibrozil, o- and p-methylbenzosulfonamide, methyl acridine, crotamiton. חלק מהחומרים הללו הינם בעלי פעילות ביולוגית חזקה. לצד העובדה הזאת, מופיעה השאלה, איך חומרי הרפואה הגיעו למי הירקון. האם התעשיות הפרמצבטיות, שקיימות באזור מתעסקות עם החומרים שנתגלו? או אולי למזבלות שבאזור מגיעה פסולת מבתי חולים שמכילה את התרופות. חומרים עם טבעות ארומטיות כמו acethylmethoxynaphthalene ו-methoxybiphenyl שנמצאו

בכמויות יחסית גבוהות, שייכים לקבוצת חומרים רעילים.  
 בתחנה מס' 7, שבע טחנות שנמצאת בלב פארק הירקון ומשמשת כאתר נופש פעיל התגלו אותם חומרים, אולם בכמויות יותר קטנות. בנוסף, נמצא חומר הדברה דיאזינן מקבוצת הזרחנים האורגניים, בריכוז 15 מק"ג/ליטר.  
 הסדימנט בשלושת מקומות הדיגום נמצא מזוהם בערך באותה מידה ע"י חומרים משלוש קבוצות עיקריות: 1. פנולים ובנזנים; 2. חומרים אליפטיים; 3. פוליצקלים ארומטיים. השניים הראשונים עשויים להיות חומרים טבעיים או חומרי פירוק של חומרים הומיים, אולם הפוליצקלים הארומטיים ידועים כחומרים רעילים ומסרטנים שהם מרכיבי נפט וכנראה מגיעים לירקון בשטיפות מהכבישים, מהמוסכים ומתחנות הדלק שממוקמים בקרבת הנחל.

## מטרות המחקר שהוגדרו לשנת המחקר השניה

1. לבדוק האם המזהמים שנמצאו, ובעיקר הרעילים והמסוכנים שבהם, הינם בעלי אופי משתנה או קבוע. זאת ע"י ביצוע בדיקות חוזרות בעונות שונות של השנה, שבעזרתן יוברר האם המזהמים הנייל אכן קבועים או לא.
2. לבדוק כיצד חילופי העונות משפיעות על אופי המזהמים וכמותם.
3. לנסות להתחקות אחר מקור הזיהומים ע"י בדיקת הנחלים הנשפכים לירקון, והשוואת הזיהומים שימצאו בהם לאלו שבירקון.
4. לבדוק האם אופי המזהמים במים ובסדימנט, שווים או שונים, והיכן הם מתרכזים.

## מהלך העבודה

### 1. מטודולוגיה

1. בחירת מקומות הדיגום לדגימות מים  
 ע"פ המסקנות של שנת מחקר הראשונה והמטרות שהוגדרו לע"ל נבחרו שמונה מקומות והם:
- 1.1 תחנה מס' 1, נופרים, שנמצאת במעלה הנחל, או תחנה מס' 2, אבו-רבח, שזה סוף חלקו הנקי של הירקון.
- 1.2 תחנה מס' 3 מיד אחרי המפגש עם נחל קנה שמזרים לירקון את שפכי כפר-סבא.
- 1.3 תחנה מס' 4.3 גשר תע"ש (+3000) המייצגת את חלקו של הנחל המזוהם על-ידי שפכי תעשייה.
- 1.4 תחנה מס' 6 אחרי ההתמזגות עם נחל הדריס במקום שהמים עלולים להיות מזוהמים

בחומרי הדברה מהשטחים החקלאיים הרבים שבאזור.

1.5 תחנה מסי 8, שבע טחנות, שהיא אתר נופש פעיל בלב גני יהושע.

1.6 נחל קנה כ-350 מטרים לפני המפגש עם הירקון.

1.7 נחל שלה כ-1000 מטרים לפני המפגש עם הירקון.

1.8 נחל איילון כ-200 מטרים לפני המפגש עם הירקון.

בבחירת מקומות הדיגום הסתמכנו על כך שיהיו מיוצגים קטעים שונים של הנחל: הקטע הנקי, הקטעים המזוהמים בשפכים שונים כגון שפכים עירוניים, שפכי תעשייה ושפכים חקלאיים. תחנת שבע טחנות, היא אחת מהחשובות, מכיוון שהיא מייצגת מקום שעל ידו מתרחשת פעילות ציבורית בפרק הירקון וזה גם אתר שייט. כמו כן רצינו לבדוק אלו מזהמים מוזרמים לירקון מנחלים קנה, שלה ואיילון. הנחלים האלו זורמים באזורים מאוכלסים מאוד ורבי תעשייה ועלולים להיות מקורות זיהום בלתי מבוקרים.

על מנת לבדוק השפעת העונות על אופי הזיהום בירקון, נעשו דיגומים חוזרים בתחנות הירקון בעונות שונות.

בדרך כלל המים נלקחו מעומק של כ-0.5 מ', כ-2-1.5 מ' משפת הנחל. דגימת המים נלקחה לפי הפרוצדורה שתואר בהמשך, אשר נקבעה לפי דרישות של שיטות אנליטיות לסוג החומרים שאותם רצינו לבדוק.

## 2. בחירת מקומות הדיגום לדגימות סדימנט

דגימות סדימנט נלקחו רק משתי תחנות: גשר תעייש 3000+ ושבע טחנות. בשלב זה היה יותר חשוב לבדוק ביסודיות את זיהום הסדימנט מאשר ללכת לכיוון מספר דגימות. הדיגום התבצע באותו זמן של דיגום המים. דגימות סדימנט נלקחו מהשכבה העליונה (5-3 ס"מ) של הבוצה בנקודה שנמצאת בערך 2-1.5 מ' משפת הנחל ואופן הדיגום בוצע ע"פ הפרוצדורה שתואר בהמשך ולפי הדרישות של השיטה האנליטית.

## 3. בחירת שיטות הבדיקה

קיימות שתי גישות לבחירת שיטות הבדיקה שעליהן התבססו. הגישה הראשונה מכילה חיפוש אחרי כל החומרים שניתן לגלות במים ובסדימנט באמצעות המכשור האנליטי המתקדם. גישה זו היא סריקה כללית (screening) של חומרים אורגניים סמי-נדיפים בדיוק באותו אופן שעבדנו בשנה הקודמת וגילינו את רשימת הרעלים. הגישה השנייה היא חיפוש מגמתי של אותם החומרים שכבר התגלו, והשוואת הכמות היחסית של אותם החומרים במקומות ועונות שונים. למטרות שלנו שתי הגישות חשובות והשתמשנו בשתיהן. יתרה מזאת, בחיפוש המגמתי הרחבנו רשימת "המבוקשים" והוספנו רשימת חומרי הדברה שנכללים בתקנות בריאות העם, וגם רשימת חומרי הדברה מקבוצת זרחנים אורגניים, וכן פוליצקלים ארומטיים (נספח מסי 2). הסברי עקרונות וביצוע שיטות יבוא להלן.

## 2. חלק ניסיוני

כל הפרוצדורות כולל פעילות דיגום, עיבוד הדגימות ואנליזות במכשור אנליטי בוצעו לפי שיטות אנליטיות של US Environmental Protection Agency (US EPA).

בדיקות מים נעשו לפי שיטת EPA 525.2

"Determination of organic compounds in water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry" (Revision 4)

EPA 3540 C Soxhlet Extraction שיטת עיבוד דגימות סדימנט בוצע על בסיס שיטת

SW-846 On-Line Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods

והחלק האנליטי נעשה לפי שיטת הבדיקה למים EPA 525.2

### 1. לקיחת דגימות

#### 1.1 דגימות מים

כלי דיגום - בקבוקי זכוכית כהה בנפח 1 ליטר עם פקק הברגה מצופה טפלון בחלק שבמגע עם מים. אסור מגע המים עם פלסטיק כדי למנוע זיהום המים ע"י חומרים שמכיל הפלסטיק. בקבוק הדיגום מוכן לדיגום אחרי פרוצדורת ניקוי יסודית שמטרתה לסלק כלל שאריות חומרים אורגניים שיכולים להיות ספוחים על הזכוכית מהשימושים הקודמים. שיטות האנליטיות שמשמשות לאנליזות הן שיטות רגישות ומסוגלות לגלות חומרים בריכוזים של אחד לביליון, ויותר נמוך, לכן חשוב למנוע גורמים העלולים לגרום ל-False Positive. מנקים את הבקבוק במים חמים עם סבון, אחרי זה במים מזוקקים, בחומצה חנקתית 10%, שוב במים מזוקקים, אחרי זה בכוחל 70% ובאצטון אנליטי ושורפים במשך 30 דקות בחום 400°C. מקררים את הבקבוקים לטמפרטורת החדר, סוגרים בפקק ושומרים סגורים.

נפח הדגימה הנדרשת לבדיקה הוא 1 ליטר. ממלאים בקבוק הדיגום במים, ומורידים pH הדגימה ל-1.5-2 (בוודקים בנייר pH עם טווח 1-6) ע"י הוספת חומצה הידרוכלורית מרוכזת. הורדת ה-pH ממונעת פירוק החומרים הנמצאים במים ע"י אוכלוסיית המיקרואורגניזמים. הובלת הדגימה נעשית בצידנית עם קרח ובמעבדה הדגימה נשמרת בטמפי 2°C. הדגימה חייבת להיבדק תוך 14 יום מיום לקיחתה.

#### 1.2 דגימות סדימנט

דגימות סדימנט נלקחות לבקבוקי זכוכית או בקבוקי טפלון עם פיה רחבה שנפחם 250 מלי. כל הדרישות לגבי טיפול בכלים, הובלה ושמירת הדגימות שתוארו בנוגע לדגימות מים חוץ מהחמצה נשארים רלוונטיים לדגימות סדימנט.

## 2. עיבוד דגימות לקראת אנליזות במכשור אנליטי.

### 2.1 עיבוד דגימות מים

דגימת המים עובדו בטכניקה של מיצוי ע"י פזה מוצקה (SPE, Solid Phase Extraction). לפני המיצוי, המים סוננו דרך מסנן זכוכית  $1\mu$  ואחרי זה דרך מסנן  $0.45\mu$  כדי להיפטר מחומר מרחף. לדגימת המים המסוננת, שנפחה 1 ליטר, הוספה תמיסה של סטנדרטים פנימיים וחומר-דמי (Surrogate) בריכוזים הידועים. הסטנדרטים הפנימיים משמשים לקביעת ריכוז האנליטים. חומר הדמי הינו חומר שאינו נכלל ברשימת החומרים הנבדקים, אולם דומה להם בתכונותיו. חומר הדמי הוסף בריכוז ידוע לתוך הדגימה הנבדקת, ותוצאת הבדיקה צריכה להתאים לריכוז שהוכנס בטווח הסטייה המקובלת. שימוש בחומרי דמי מאפשר לבצע בקרה של תהליך הבדיקה כדי לוודא שלא היו גורמים שהשפיעו על תהליך הבדיקה וגרמו לאי-ודאות מוגזמת. לאחר מכך מעבירים דגימת המים לביכור זכוכית של המכשיר Manifold שמשמש כאמצעי לביצוע מיצויים בפזה מוצקה (נספח מס' 3).

על תחתית הזכוכית מונח דיסק סופח  $C_{18}$  (Extraction Disk). השתמשנו בדיסקים של חברת Varian מסוג 3M Empore™ 1  $C_{18}$  Extraction Disk.

בעזרת ואקום, הדגימה מועברת דרך הדיסק, והחומרים האורגניים שהיו מים נלכדים על-ידי ספיחתם על הדיסק. בתום העברת המים, הדיסק מיובש באמצעות ואקום במשך 10 דקות ואחר כך נעשה מיצוי של החומרים הנספחים על-ידי כמויות קטנות של ממיסים אורגניים שהם מתילן כלוריד ואצטוניטריל. התמצית המתקבלת (שנפחה בערך 12-15 מ"ל) מיובשת על-ידי העברתה דרך עמודת סודיום סולפט ומנודפת בעזרת זרם של חנקן עד לנפח הסופי 1-2 מ"ל.

כך נעשה ריכוז דגימת המים פי- 500-1000 והכנת הדגימה להזרקה ואנליזה במכשיר ה- GC/MS gas chromatography/mass spectrometry.

באותה צורה נעבדה דגימת בלנק שהוכנה ממים מטהורים כדי לדעת אלו מהמזהמים שהתגלו בדגימות המים מופיעים מהבלנק כדי למנוע False Positive.

### 2.2 עיבוד דגימות סדימנט

דגימות סדימנט הופרדו מיתרת מים ע"י סינון ואקום. אחרי הסינון, הדגימות עדיין נשארו רטובות, למרות שרב המים סולקו. אחרי זה הסדימנטים יובשו בהקפאה במכשיר ליופיליזר. 20 גרם סדימנט הוכנסו במבחנת צלולוז למתקן מיצוי מסוג Soxhlet. המיצוי נעשה עם 300 מ"ל של תערובת אצטון:מתילן כלוריד במשך 24 שעות בטמפ'  $80^{\circ}\text{C}$ . בתום המיצוי, התמצית יובשה ע"י העברתה דרך עמודה של נטרן סולפט אנהידרי. לאחר נידוף הממסים וריכוז התמצית ל-2 מ"ל והוספת סטנדרט פנימי אפשר להזריק את הדגימה המעובדת ל- GC/MS. באותה צורה עובדה דגימת בלנק שהוכנה מחול נקי כדי לדעת אלו מהמזהמים שהתגלו בדגימות המים מופיעים מהבלנק כדי למנוע False Positive.

## 3. בדיקת דגימות במכשיר GC/MS - Gas Chromatography/Mass Spectrometry

טכניקה אנליטית לבדיקת דגימות היא כרומטוגרפיה גזית / ספקטרוסקופית מסות -

Gas Chromatography (GC)/Mass Spectrometry (MS) אחת מהמתקדמות בכימיה אנליטית. אנליזות מתבצעות במכשיר GC/MS (סכמת המכשיר ראה נספח מסי 4). מכשיר ה-GC/MS: תוצרת ThermoQuest CE Instruments מודל TRACE™ GC 2000/POLARIS FINNIGAN.

תמצית דגימה (1-2µL) מוזרקת ל-injector שמחומם לטמפרטורה הנדרשת. שם היא נהפכת לגז ובעזרת הליום שהוא גז נושא הדגימה (בפזה גזית) מגיעה לעמודת ה-GC. בעמודה, החומרים שנמצאים בדגימה מופרדים ומגיעים לגלאי ה-MS בזמנים שונים. ב-MS מולקולות החומר נשברות לחלקים (פרגמנטים) שמאפיינים את החומר. הממיר האלקטרוני של המכשיר סופר ורושם את החלקים. כך לכל חומר מתקבלת תמונת פרגמנטים אופיינית – ספקטרום המסות. לכל חומר יש ספקטרום המסות שלו, שמאפשר באמצעותו לזהות את החומר בסבירות גבוהה מאוד. במכשירי GC/MS קיימים מאגרים ספרותיים שמכילים אלפים ספקטרומי מסות של חומרים שונים. אפשר לזהות את החומרים הנבדקים ע"י השוואת ספקטרומי המסות שמתקבלים באנליזה לספקטרומים מהמאגר הספרותי או לספקטרום המסות של החומר האוטנטי שמוזרק למכשיר באותם תנאים כמו החומר הנבדק.

### 3.1 תנאי האנליזה

תנאי ה-GC:

עמודה: 30 מ"מ 0.25 מ"מ מסוג DB-5/MS

fused silica capillary column with 0.25µm bonded film of polyphenylmethylsilicon, תוצרת J & W Scientific

מהירות גז ההליום 33 ס"מ/דק';

טמפרטורה ב-injector 260°C;

טמפרטורה ב-transfer line 290°C;

תכנית הטמפרטורה (temperature gradient):

	Rate (°C/min)	Temperature (°C)	Hold Time (minutes)
INITIAL		45	2
RAMP 1	40	160	1
RAMP 2	5	295	6

תנאי ה-MS:

mass range: 45-450 amu;

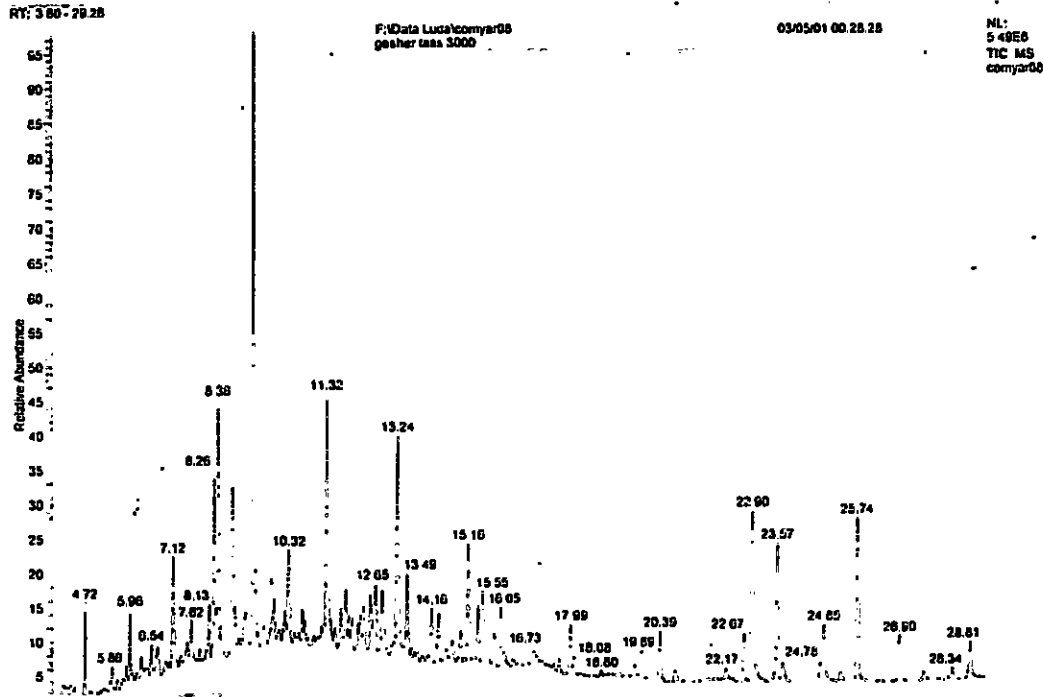
filament/multiplier delay: 240 sec;

mode: EI

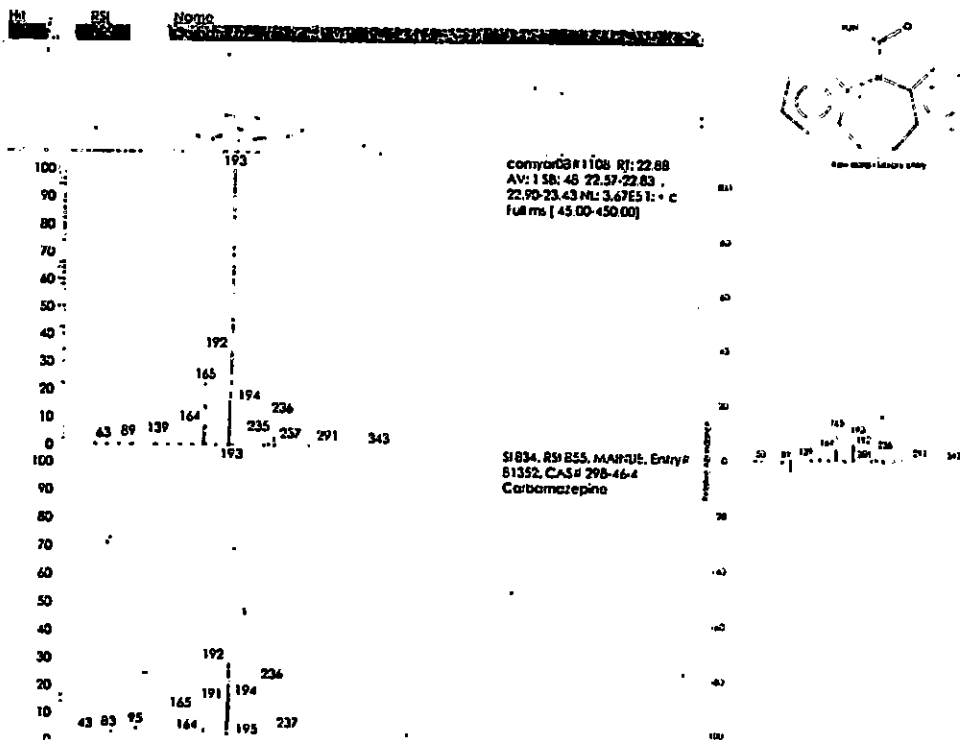


### 3.2 פענוח תוצאות של סריקה כללית

חיפוש וזיהוי חומרים נעשה ע"י סריקת כרומטוגרמת ה-GC בכל נקודת הכרומטוגרמה. ספקטרום המסות לכל אורך הכרומטוגרמה של דגימת המים הושוו לזה של הבלנק. כאשר הופיע ספקטרום מסות השונה מזה שבבלנק, הפיק בכרומטוגרמה פוענח לזיהוי החומר. כלי לזיהוי החומר - השוואת ספקטרום המסות שהתקבל בבדיקה לספקטרום מסות מהמאגר הספרותי הממוחשב של מכשיר ה-GC/MS. לתוצאות הסופיות נבחרו חומרים עם וודאות זיהוי מעל 75%. להלן נתונה דוגמא שמסבירה חני"ל:



כך נראית כרומטוגרמת ה-GC של אחת מהדגימות. מעל הפיקים מסומנים זמני השהיה של החומרים. נבדוק לדוגמה חומר עם זמן השהייה 22.90, ונבחן את ספקטרום המסות שלו שמוצגת בצירוף הבא.



ספקטרום המסות העליון זה ספקטרום של החומר עם זמן השהייה 22.90, וספקטרום המסות התחתון נשלף ע"י המחשב ממאגרו הספרותי כמתאים ביותר לחומר הנבדק. שם החומר ונוסחתו שמציע המחשב כמתאים ביותר לחומר הנבדק מופיעים למעלה ובצד שמאלי-עילי רשום ערך ההתאמה בין ספקטרומי המסות. בצד ימין של התמונה נמצאות תוצאות ההשוואה הגרפית. ערך ההשוואה במקרה שלנו 845, שזה ערך גבוה ומצביע על סבירות של 85% שחומר הנבדק הוא החומר carbamazepine. יתרה מזאת, מתוצאות השוואה גרפיות אפשר לראות שכל הקווים של ספקטרום המסות של carbamazepine נמצאים בספקטרום המסות של החומר הנבדק. אולם יש קווים מיותרים בחומר הנבדק לעומת ספקטרום המסות של carbamazepine. הופעת הקווים המיותרים נובעת ככל הנראה מהמטריצה של הדגימה שהיא מי נחל המכילה הרבה חומרים "תורמים" פרגמנטים של חומרי רקע לספקטרומי המסות של כל החומרים הנמצאים בדגימה. זו אחת מהתופעות שמנמיכה את ערכי התאמה, וככל שריכוז החומר קטן, אז הופעת קווים מיותרים הולכת וגדלה. הנימוק הזה נלקח בחשבון בזיהוי החומרים.

טכניקת סריקה כללית מאפשרת לקבל מקסימום מידע לגבי המזהמים סמי-נדיפים שנמצאים בדגימת המים. אבל למרות שזיהוי החומרים נעשה בסבירות גבוהה מאוד, כדי להגיע לתוצאות של מאה אחוז נדרש אישור הממצאים ע"י הזרקה נוספת של החומרים האוטנטיים שזוהו בסריקה כללית. אבל לא לכל החומרים ניתן להשיג את הסטנדרטים האוטנטיים.

### 3.3 פענוח תוצאות בחיפוש מגמתי

חיפוש מגמתי מתבסס על הנתונים שהתקבלו בבדיקות של הסטנדרטים האוטנטיים של החומרים שאותם מחפשים או על התוצאות החוזרות של סריקה כללית. במקרה כזה ידועים מראש זמני השהיה של החומרים בתנאים זהים. הנתון השני הוא יון הכימות – אחת מהמסות בספקטרום המסות (בד"כ המסה הכי שכיחה בספקטרום, והיא מופיעה כפיק הכי גדול בספקטרום המסות). כאשר ידוע זמן שהיה ונבחר יון הכימות, למחשב ניתנת פקודה לבחור רק אותם חומרים שלהם יש יון הכימות המסוים בקטע הכרומוטוגרמה שמתאים לזמן השהיה של החומר. במקרה ומתגלה החומר, זיהוי מאושר ע"י השוואת ספקטרומי המסות כנ"ל, וגם לספקטרום המסות של החומר האוטנטי. הזיהוי בשיטה זו מאוד מדויק.

### 3.4 כימות החומרים

כאשר בדגימות מים או סדימנט התגלו חומרים שלגביהם היה אפשר להשיג סטנדרטים אוטנטיים, אז ריכוזם נקבע באמצעות עקומות כיוול. במדידת שטחי הפיקים השתמשנו ביוני הכימות בטכניקה Single Ion Monitoring שהיא יותר מדויקת מאשר מדידה של פיק בודד בכרומוטוגרמה מלאה ובמיוחד בדגימות עם מספר רב של מזהמים. ברוב המקרים החומרים שהתגלו בדיגומים חוזרים היו חומרים שלהם לא היו בידינו סטנדרטים אוטנטיים, ולא ניתן היה לקבוע את ריכוזם. אולם ניתן היה להשוות הימצאות של אותו חומר בתחנות ועונות שונות בעזרת ערך יחסי של תגובת החומר ב-GC/MS לזה של הסטנדרט הפנימי.

## תוצאות ודיון

### 1. קבוצות מזהמים אורגניים שזוהו במי הירקון. מזהמים קבועים ומזהמים משתנים.

במי הנחל נמצא מספר רב של מזהמים אורגניים שזוהו בחלקם כחומרים ידועים ובחלקם זוהו רק עידי קבוצה הכימית שאליה שייך החומר.

ניתן לחלק את המזהמים הידועים שהתגלו לפי אופיים או שימושם כלהלן : חומרים טבעיים, תוצרי ביניים תעשייתיים, ציפויים, חומרי הדברה, חומרי רפואה, כולל תרופות.

בין החומרים הטבעיים נמצאו חומרים כמו squalene, glucopyranoside, epicolestanol, indols אסתרים רבים של חומצות אליפטיות גדולות, חומרים אליפטיים ארוכים אחרים, בנונים ופנולים מותמרים רבים. החומרים האלו נמצאים במים כתוצאה של פעילות ביולוגית של מיקרופלורה, פלורה ופאונה שמתרחשת בנחל, וגם כתוצרי פירוק של חומרים הומיים טבעיים. המים גם מכילים כמות גדולה של גופרית המצביעה על תהליכי חיזור במים או/ובסדימנט.

חומרי הדברה שנמצאו בנחל הם מקבוצות אורגנוכלורונים, זרחנים אורגניים, קרבמטים וטריאזינים. ברשימת החומרים : דיאזינון, פרופוקסור, אטרזין, סימזין, מתוקסיכלור, אוקסדיאזון. חומרי ההדברה הגיעו כנראה למים משטחי החקלאות הרבים שנמצאים בקרבת הנחל.

מספר גדול מאוד של מזהמים אורגניים שזוהו בירקון שייך לקבוצת חומרי רפואה. הקבוצה הזאת מכילה גם תרופות וגם חומרים שמשמשים בתעשייה פרמצויטית. החומרים שהתגלו הם :

Benorilate, Ibuprofene, Gemfibrozil, Naproxen, Carbamazepine, Caffeine, Zolpidene, Crotamitone, D,α-Tocoferol, Galaxolide, acethylmethoxynaphthalene, methylacridine, o- and p-methylbenzosulfonamide.

סביר להניח שחומרי הרפואה מגיעים למים משפכי תעשיות פרמצויטיות או עם שטיפות ממזבלות שעלולים להכיל פסולת מוצקה עם חומרי רפואה מבתי חולים.

בין תוצרי הביניים תעשייתיים וציפויים זוהו חומרים כמו benzothiazol, benzophenon benzene dichloroisocyanate, butylated hydroxytoluene, ethanolbutoxy phosphate ואחרים.

רב החומרים שצוינו לעיל נמצאו בכל הדיגומים שנעשו בעונות שונות, לכן אנו מגדירים אותם כמזהמים קבועים. לגביהם ייתן מידע על רעילות, גורל בטבע ושימושים, בנספחים לדו"ח.

מידע על שאר החומרים נמצא רשימות חומרים שהתגלו בדיגומים שונים (נספחים מס' 5-8).

המידע שנאסף בארבע דיגומים מביא למסקנה שאין מזהמים דומיננטיים, זאת אומרת שבכל דיגום היה חומר אחר שבלט ביותר (חוץ מפנולים ובנונים מותמרים, שבכל הדיגומים היו בכמויות דומות). כך למשל בדיגום אחד, בלט ביותר gemfibrozil, ואלו בדיגום אחר זה היה החומר carbamazepine שבלט ביותר ואלו הכמות של gemfibrozil ירדה פי-3 (בהשוואה לדיגומים אחרים).

אם להסתכל על השתנות אופי הזיהום מתחנה לתחנה, אפשר לראות שמתחילת הקטע המזוהם של הנחל (אחרי מפגש עם קנה) ועד שפכו של הירקון לים, אופי הזיהום כמעט ולא משתנה. יש רק מספר קטן של חומרים שנעלמים או מצטרפים בדרך. בזרימת הנחל, הכמות של רב החומרים

הולכת וקטנה כנראה כתוצאה של מיהול המזהמים ע"י מסת המים או ע"י פירוק ביולוגי. יחד עם זאת יש מספר חומרים שכמותם לא קטנה או אפילו גדלה, והסיבה לזה, שכנראה קיים מקור זיהום נוסף של אותו חומר שנמצא במסלול הנחל, או היווצרות החומר כתוצאה מפירוק של חומרים אחרים.

לאור כל הנאמר אי-אפשר להסיק שאופי הזיהום בירקון הוא לגמרי קבוע. קיימת רשימת חומרים שמופיעים בירקון באופן קבוע, אולם בכמות משתנה, ויחד אם זה יש חומרים שמופיעים על בסיס משתנה מפעם לפעם או רק פעם אחת.

בנוסף לכך כדאי להדגיש שקבוצה הכי גדולה בין המזהמים האנטרופוגניים שנמצאו במי הירקון הם חומרי רפואה.

## 2. השפעת העונות על אופי הזיהום במי הירקון

ההבדל בין תפוצת המזהמים בחורף ובקיץ מוצג לדוגמה בנספח מס' 9, שבו מופיעות תוצאות הדיגום מינואר 2001 לצד תוצאות הדיגום של יולי 2000. מההשוואה הזאת אפשר לראות שאופי המזהמים שווה בשתי העונות, אבל ריכוז המזהמים בקיץ יותר גבוה, אולי בגלל אפקט המיהול בחורף.

אם להשוות תפוצת המזהמים בחורף וקיץ של שנת 2001 (נספחים מס' 7-8), אפשר לראות שמספר המזהמים בתקופת קיץ יותר גבוה. אפשר להסביר זאת ע"י צמצום במסת המים, שגורם להגדלת הריכוז היחסי של חומרים אשר קודם לכך היו מתחת לסף הגילוי.

## 3. התחקות אחרי מקורות הזיהום.

כדי להתחקות על מקורות הזיהום נעשו דיגומים ב-4 תחנות בירקון ובנחלים שזורמים לירקון. התוצאות נמצאות בנספחים מס' 10-11.

בקטע הנקי של הנחל לא התגלו זיהומים רציניים. בנופרים מים נקיים מאוד ומכילים רק מספר קטן של חומרים טבעיים, כמו squalene או אסתרים של חומצות אליפטיות ארוכות. בסוף הקטע הנקי, בתחנה מס' 2 גילינו חומרי הדברה אטראזין וסימזין בריכוזים שמתחת לריכוזים המירביים המותרים למי שתייה (לפי תקנות בריאות העם של ארץ ישראל), ושני חומרי תעשייה benzothiazol ו-benzene dichloroisocyanate בכמויות לא משמעותיות.

הזיהומים הרציניים מתחילים אחרי המפגש עם נחל קנה וכפי שצפוי מקור הזיהום הכי בעייתי הוא נחל קנה עצמו. בכל הדיגומים שנעשו אופי המזהמים בתחנות שאחרי המפגש עם נחל קנה היה דומה למדי לזה שבנחל קנה עצמו. גם כמויות המזהמים הכי גדולות היו בנחל קנה בהשוואה לשאר תחנות הירקון. בין החומרים שלא היו בנחל קנה אבל נמצאו בנחל ירקון היו רק חומרי הדברה וחומר תעשייתי benzen .dichloroisocyanate, שכנראה מגיעים ממקורות שאינם בנחל קנה.

נחלים שילה, הדריס, ואיילון לא מוסיפים מזהמים שמשפיעים על התמונה הכללית של אופי זיהום הירקון. בנחל שילה נמצאו חומרי תעשייה וחומרי הדברה בכמויות קצת יותר גבוהות מאשר בירקון, אולם ריכוזים הלו לא השפיעו על ריכוזי החומרים הנייל בנחל הירקון, כפי שאין שינויים בזיהום הירקון בין תחנות גשר תע"ש 3000+ ותחנה מס' 6, שביניהן ניכנס נחל שילה.

מכאן אפשר להסיק שמקור הזיהום העיקרי של הירקון נובע מנחל קנה, ומקורו ככל הנראה בשפכי התעשייה המזרמים לנחל קנה.

#### 4. תפוצת המזהמים בין מים לסדימנט

דגימות סדימנט שנחקרו נלקחו בשתי תחנות : מתחנה מס' 3.4 , מייד אחרי המפגש עם נחל קנה ומתחנה מס' 8 - שבע טחנות. אופי הזיהום שבסדימנט בשני המקומות היה דומה. בין החומרים שהתגלו היו אלו שנמצאו גם במים וגם בסדימנט, והיו כאלו שהתגלו רק בסדימנט. בין הראשונים ניתן למנות את החומרים הבאים :

.carbamazepine, butylated hydroxytoluene, methylacridine, acethylmetoxynaphthalene  
חומרים אלו נמצאו גם במים וגם בסדימנט, אולם הם נמצאים במים בכמות יותר גדולה מאשר בסדימנט כנראה בגלל אופיים ההידרופילי. בנוסף נמצאה כמות גדולה של טרפנים שונים, פנולים ובנזנים מותמרים רבים וגופרית בכמות מאוד גבוהה, וגם אלו נמצאו כאמור, הן במים והן בסדימנט.

מזהמים שנמצאו רק בסדימנט הם בעיקר מקבוצת הפוליציקלים הארומטיים (PAH) :  
Naphthalene(sub), Phenanthrene(sub), Benz(e)pyrene(sub), Benz(a)anthracene(sub),  
Phenanthrene , Pyrene. לשניים האחרונים נעשה כימות, מפני שלהם קיימים סטנדרטים.  
בסדימנט בתחנה מס' 3.4 נמצאו פנטרן - 9 מיקרוגרם/ק"ג-סדימנט ; פירן - 10 מיקרוגרם/ק"ג-  
סדימנט. בסדימנט בתחנה מס' 8 נמצאו פנטרן - 25 מיקרוגרם/ק"ג-סדימנט,  
פירן - 34 מיקרוגרם/ק"ג סדימנט.

פוליציקלים ארומטיים הם חומרים בעלי הידרופוביות גבוהה, ולכן הימצאותם המועדפת בסדימנט הייתה צפויה.

פוליציקלים ארומטיים ידועים כחומרים מסרטנים. הם מרכיבי נפט וכנראה מגיעים לירקון בשטיפות מהכבישים, מהמוסכים ומתחנות הדלק שממוקמות בקרבת הנחל.

נספחים

רשימת מזהמים לחיפוש מגמתי 1מיקרומזהמים אורגניים שנכללים בתקנות בריאות העם (איכותם התברואית של מי שתייה- תיקון)התש"ס - 2000

Compound	Israeli standard, (MCL), ppb	Quantitation limit of the laboratory analytical method, ppb
<b>Pesticides from triazine and organochlorine group</b>		
Alachlor	0.7	0.05
Atrazine	2	0.05
Chlordane	2	0.05
DDT	2	0.05
DDD		0.05
DDE		0.05
Endrin	2	0.05
Heptachlor	0.4	0.01
Lindane	2	0.05
Methoxychlor	20	0.05
Permetrin	20	0.05
Simazine	2	0.05
Trifluralin	20	0.05
<b>Pesticides from carbamate group</b>		
Aldicarb	10	1
<b>Pesticides from chlorinated acids group</b>		
2,4-D	30	0.5
Silvex	10	0.5
<b>Volatile organic compounds and industrial solvents</b>		
Benzene	10	0.1
Bromodichloromethane*		0.1
Bromoform*		0.1
Carbon tetrachloride	5	0.1

Compound	Israeli standard, (MCL), ppb	Quantitation limit of the laboratory analytical method, ppb
Chloroform	100	0.1
Chlorobenzene	300	0.1
Dibromochloromethane*		0.1
1,2-Dibromo-3-chloropropane	1	0.1
1,2-Dichlorobenzene	1000	0.1
1,4-Dichlorobenzene	300	0.1
1,2-Dichloroethane	5	0.1
1,1-Dichloroethylene	30	0.1
1,2-Dichloroethylenes	100	0.1
Ethylene dibromide	0.05	0.005
Styrene	50	0.1
1,1,1-Trichloroethane	200	0.1
Toluene	700	0.1
o-Xylene**	1000	0.1
p-Xylene**	1000	0.1
Formaldehyde	900	90
<b>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</b>		
Benzo(a)pyrene	0.7	0.05

\*Trihalomethanes group, MCL 100 ppb (as a sum of 4 components)

\*\*Xylens, MCL 1000 ppb (as a sum of 2 isomers)

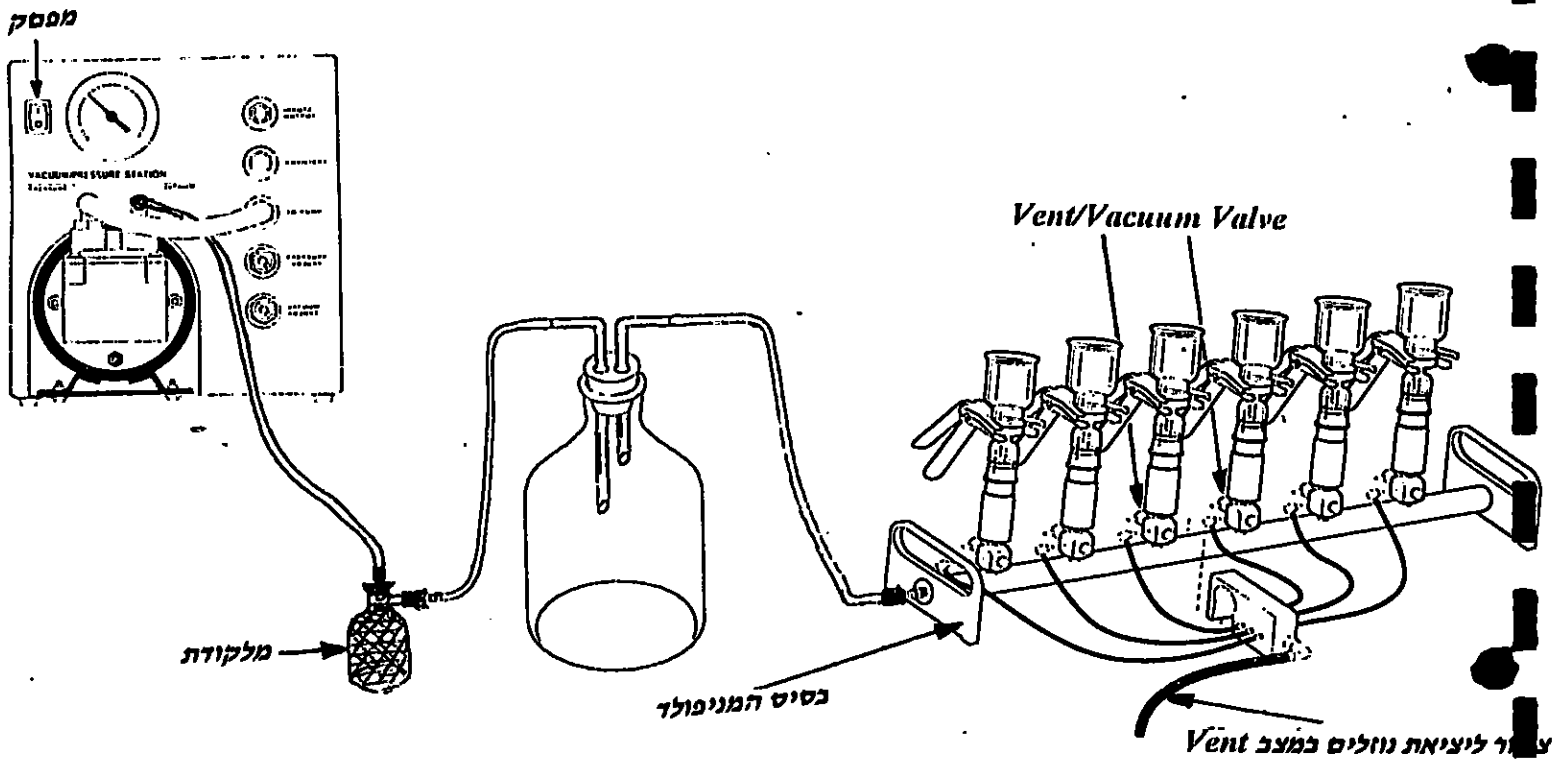


רשימת מזהמים לחיפוש מגמתי 2מיקרומזהמים אורגניים שלא נכללים בתקנות בריאות העם (איכותם התברואית של מי שתייה-תיקון) התש"ס - 2000

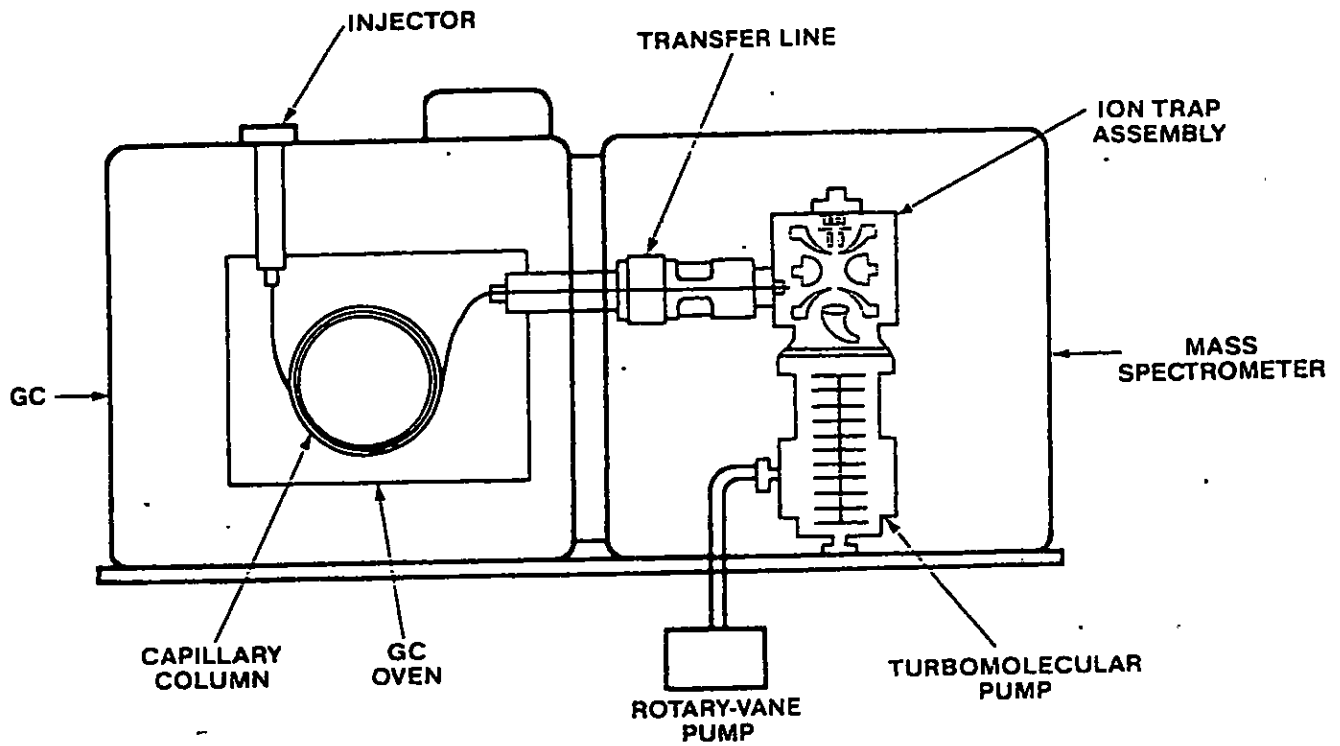
Compound	Quantitation limit of the analytical method, ppb
<b>Pesticides from phosphororganic group</b>	
Chlorpyrifos	0.1
Diazinon	0.1
Parathion	0.1
Malathion	0.1
Methamidophos	1
Parathion-methyl	0.1
<b>Pesticides from carbamate group</b>	
Carbaryl	0.5
Methomyl	0.5
<b>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</b>	
Acenaphthalene	0.1
Flourene	0.1
Chryzene	0.1
Phenanthrene	0.1
Anthracene	0.1
Pyrene	0.1
Benzo(a)anthracene	0.1
Benzo(b)fluoranthene	0.1
Benzo(k)fluoranthene	0.1
Benzo(k)pyren	0.1
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.1
Dibenzo(a,h)anthracene	0.1
Benzo(ghi)perylene	0.1

סכמה של מערכת למיצוי בפזה מוצקה

Solid-phase extraction manifold



## סכמה של מכשיר GC/MS



## תוצאות בדיקה סריקה כללית של מזהמים אורגניים סמי-נדירים (דיגום 10/99)

Compound	Station 1,	Station 3,	Station 4.3	Station 8
Benzothiazol		*	*	
Phenol (sub)		**	**	
Benzene Dichloroizocyanate		***	**	
Phenol (sub)		**	**	
Butylated Hydroxytoluene		**	*	*
Ethoxybenzoic acid ester	*	**	**	**
Crotamiton		*	*	
Propoxur		*	*	
Phenylmethylpyridine		*		
2-methylbenzosulfonamide		*	*	
4-methylbenzosulfonamide		*	**	
Methoxymethylbenzene		*	**	
Methoxybiphenyl		**	*	
Phenols (sub)			*	
Buthylbenzosulfonamide		*	*	
Diazinon				15ppb
Acethylmethoxynaphthalene		**	***	
Gemfibrozil		***	***	**
Methylacridine		***	***	**
Benzo(f)quinoline		*	*	
Naproxen		**	**	
Citrate	*			
Methoxyphenylpropenoic acid ester		*	*	
Carbamazepine		***	***	**
Ethanolbutoxy phosphate (3:1)				**
Squalene	*	*	*	*
Epicholesthanol				**
Cholesterol				**
$C_nH_{(2n+2)}$		**	**	

## הערות לטבלה :

### 1. כוכביות

החומרים שמסומנים בכוכביות, הם חומרים שזוהו בסריקה כללית, אולם הכימות המדויקת לא בוצעה, מכיוון שלא היו בידינו את הסטנדרטים האוטנטיים. באמצעות כוכביות ניסינו לבטא את הכמות היחסית של החומרים כערכים של שטחי הפיקים של החומרים ביחס לשטח הפיק של הסטנדרט הפנימי.

החומרים המופיעים בריכוזים נמוכים יחסית, סומנו בכוכבית אחת, בריכוזים יחסית בינוניים – בשתי כוכביות, ובריכוזים גבוהים – בשלוש כוכביות.

### 2. צבעים בטבלה :

- צבע אפור מסמן חומרי תעשייה וציפויים
- צבע כחול מסמן חומרי הדברה
- צבע צהוב מסמן חומרי רפואה

נספח מס' 6

תוצאות בדיקה סריקה כללית של חומרים אורגניים סמי-נדיפים במי נחלים ירקון

רקנה (דיגום 07/08.2000)

Compound	נחל קנה 08/2000	נחל ירקון, תחנה מס' 3 07/2000
Diethylthiouamide	***	
Benzothiazole	***	***
Benzene Dichloroizocyanate		**
Quinoline(sub)	**	
Benzensulfonamide	**	**
Disulfiram	***	
Zolpidem	***	**
Propoxur	**	***
Butylated hydroxytoluene	*	***
Acethylmethoxynaphthalene	**	***
Phenols & Benzens (sub)	***	***
Caffein	****	*
Gemfibrozil	****	***
Naproxen	**	**
Methylacridine	***	**
Butylbenzensulfonamide	*	
Benorilate		*
Ibuprofen		***
Sulfur	***	***
Carbamazepine	****	***
Diphenyl phthalate	****	
Carbamadithioic acid,ester	***	**
Diethyl phthalate	**	***
Dichlorophenylindol	**	

## נספח מס' 7

תוצאות בדיקה סריקה כללית של חומרים אורגניים סמי-נדיפים במי ירקון ובמי

הנחלים קנה, שילה, איילון (דיגוס 02/01)

Compound	תחנה 2	נחל שילה	נחל קנה	תחנה 4.3	תחנה 6	תחנה 8	נחל איילון
Diethyl formamide	*						
Benzothiazole	**	**	***	**	**	**	**
Benzene Dichloroizocyanate	**	**		*	*	**	
Mandelamine		*	*				
Camphenol			*	**	**		
Benzethiol				*	*		
Propoxur		*	***	**	**	*	*
Methoxychlor (oxid. product)		*					
Ibuprofen			**	**	**	*	
Nitrobenzen(sub)			**	*			
Naphthalene(sub)		*	*	*	*	*	*
Indane(sub)			**		***	***	
Atrazine	0.5ppb	0.7ppb		0.1ppb	0.5ppb	0.5ppb	0.4ppb
Simazine	1.1ppb	4ppb		0.5ppb	0.5ppb	0.8ppb	0.8ppb
Butylated hydroxytoluene	*	***	***	***	***	***	***
Phenanthrene(sub)			*	*			
Biphenyls(sub)			***	**		**	**
Acethylmethoxynaphthalene			**	**	*	**	*
Phenols & Benzens (sub)	*	***	***	***	***	***	***
Caffein	*	*	**	**	**	**	*
Galoxolide			***		**	**	
Gemfibrozil			***	**	**	**	
Naproxen			***	*	*	*	
Methylacridine		*	***	***	***	**	
Anthracenamine			*	*	*		
Sulfur		**	**	**	**	**	**
Carbamazepine		*	***	**	***	***	***
Parsol			*				
Cinoxate			*				
Trilosanc			*				
Epicolestanol			*		*		
Pyperonyl butoxide			*				
D, $\alpha$ -Tocoferol			*				
28-nor-17 $\alpha$ (H)-hopane			*		*		

## נספח מס' 8

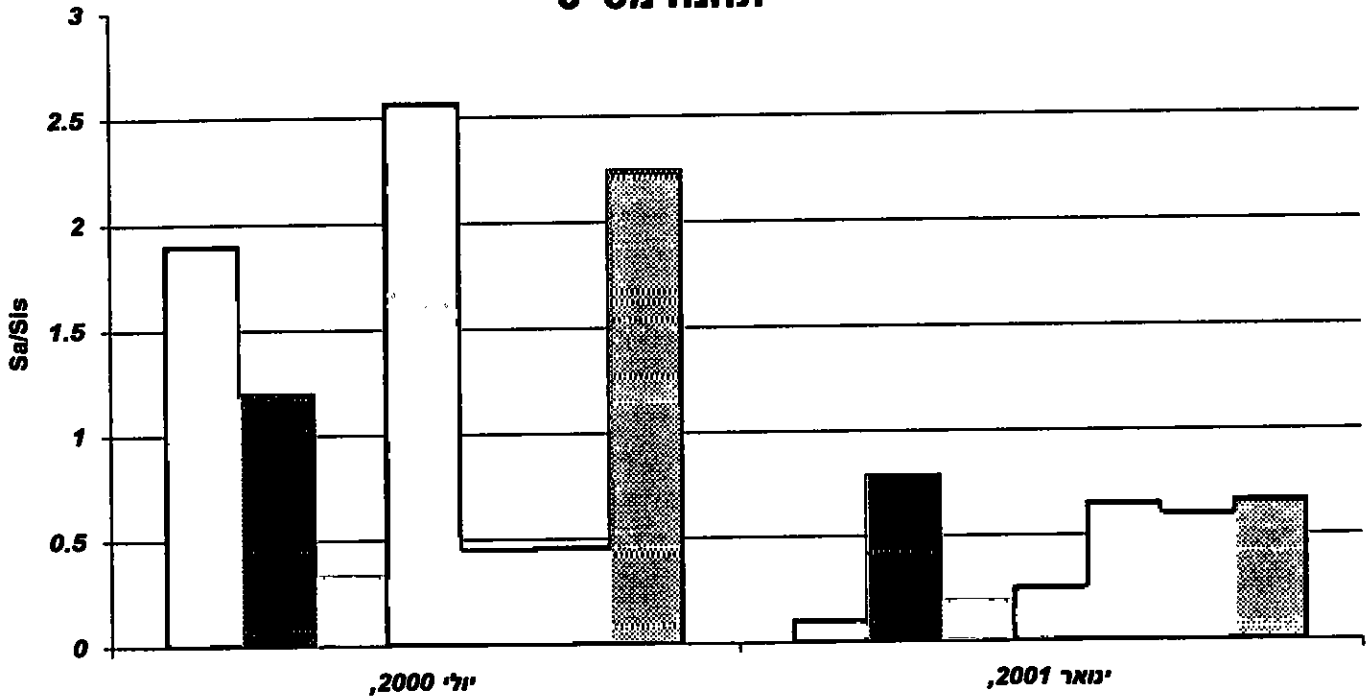
תוצאות בדיקה סריקה כללית של חומרים אורגניים סמי-נדיפים במי ירקון ובמי

הנחלים קנה ושילה (דיגום משוטף 16/04/01)

Compound	נחל שילה	נחל קנה	תחנה 8	תחנה 4.3	תחנה 3	תחנה 1
Cymenc		**				
Methyl-t-butylphenol		*	*	*	*	
Benzene Dichloroizocyanate						traces
Camphenol	***	***	**	**	***	
Decanoic acid ester						***
Chlormethyl anisole		*		*	*	
Methyl dihydrojasmonate						*
Naphthalenc(sub)		**			*	
Acetophenone(sub)		*				
Degrad.product of Oxadiazon		**			*	
Acetonaphtone		*				
Propoxur	***	***	**	*	**	
Ibuprofen		*		*	*	
Benorilate		*		*	*	
Propanoic acid ester	***	***	**	***	***	***
Butylbenzosulfonamide		*				
Phenols (sub)	***	***	***	***	***	
Acetophenone benzyloxime		*				
Galoxolide	**	***	**	**	**	
Gemfibrozil	**	**	***	**	**	
Tetradecanamide						**
Methylacridine		*	*	*	*	
Undecanamine						**
Sulfur	*	**	*	*	*	
Carbamazepine	**	***	***	***	***	
Chryzene			traces (0.05ppb)			
28-nor-17 $\alpha$ (H)-hopane		**				
28-nor-17 $\beta$ (H)-hopane		**				
Glucopyranoside						**
Diisooctyl maleate						*



דיגום קיץ/ דיגום חורף  
תחנה מס' 3



- Ibuprofene
- Propoxur
- Acethylmethoxynaphthalene
- Gemfibrozyl
- Methylacridine
- Naproxene
- Carbamazepine





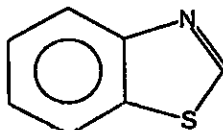
## מקורות ספרות

1. בן-חור, מי (1998). זיהום קרקע ומי תהום במיקרואלמנטים בישראל עקב השקיה במי קולחין. מחקר חקלאי בישראל, כתב עת של מנהל המחקר החקלאי, בית דגן.
2. רשות נחל הירקון, תוכנית אב לנחל הירקון, אוגוסט 1995.
3. רשות נחל הירקון, הירקון – קובץ מאמרים בהוצאת רשות נחל הירקון, 1995.
4. Bouwer H. Chaney R. , *Adv.Agron.*,1974, 26, pp.133-176
5. Kanarek A., Aharoni M., Kogan I., Sherer D., Dan Region Reclamation Project, Groundwater Recharge with Municipal Effluent, Soreq Recharge Bassins, 1992, Mekorot Water Company Ltd., Central District, Dan Region Unit, pp.149.
6. EPA Methods And Guidance For Analysis Of Water, EPA 821-C-97-001, April 1997.
7. EPA On-line Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods, SW-846, June 1999.
8. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20<sup>th</sup> Edition, APHA, Washington, 1998.
9. MICROMEDEX TOMS CPS <sup>TM</sup> System, 1999
10. Martindale. The complete drug reference, 32<sup>th</sup> Edition, Pharmaceutical Press, London, 1999.

**מידע על שימוש, רעילותם וגורלם בסביבה של חומרים  
שנתגלו במי הירקון במהלך הסריקה הכללית.**

**(לפי MICROMEDEX TOMAS CPS™ System)**

## BENZOTHAZOLE



Molecular Formula: C7-H5-N-S

Molecular Weight: 135.19

Substance Investigated as: Primary Irritant

### MAJOR USES

1. FLAVORING SUBSTANCE OR ADJUVANT
2. RUBBER ACCELERATOR /THIAZOLES/
3. ANTIMICROBIAL AGENT.
4. Component of cyanine dyes

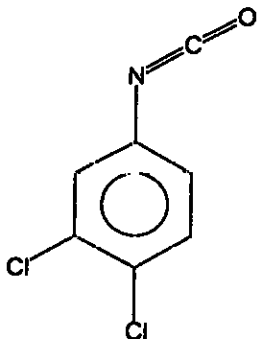
### HAZARDOUS REACTIONS

1. REACT WITH WATER, STEAM OR ACIDS TO PRODUCE TOXIC & FLAMMABLE VAPORS OF HYDROGEN SULFIDE. /SULFIDES/
2. ON CONTACT WITH ACID, ACID FUMES, WATER OR STEAM, THEY WILL PRODUCE TOXIC & FLAMMABLE VAPORS. /CYANIDES/

### ENVIRONMENTAL FATE/EXPOSURE (Summary)

Benzothiazole is a sulfur containing compound used chiefly as flavoring substance in a foods or as an antimicrobial agent. It is also a byproduct of 2-(thiocyanomethylthio)benzothiazole and 2-mercaptobenzothiazole degradation. It has an estimated vapor pressure of 0.014 mm Hg at 25 deg C and exists solely as a vapor in the ambient atmosphere. An estimated Koc value of 295 indicates that benzothiazole will have moderate mobility in soil. Benzothiazole biodegrades rapidly under aerobic conditions. Volatilization from water surfaces should be slow based upon an estimated Henry's Law constant of  $3.7 \times 10^{-7}$  atm-cu m/mol. Estimated half-lives for a model river and model lake are 114 and 832, days respectively. In water, benzothiazole may absorb to sediment or particulate matter based upon its Koc value. Bioconcentration in based upon the estimated BCF value of 20. Occupational exposure to benzothiazole through inhalation may occur at rubber processing facilities. The general population may be exposed to benzothiazole through contaminated ground water or through the ingestion of food sources containing benzothiazole.

**BENZENE,1,2-DICHLORO-4-ISOCYANATO**  
(Dichlorophenyl isocyanate)



Molecular Formula: C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>N-O  
Molecular Weight: 188.01  
Substance Investigated as: Strong Irritant

**MAJOR USE**

CHEMICAL INTERMEDIATE; ORGANIC SYNTHESIS

**WARNING PROPERTIES**

Skin, Eye and Respiratory Irritations:

**STRONG IRRITANT TO TISSUE, ESPECIALLY EYES & MUCOUS MEMBRANES.**

**ENVIRONMENTAL FATE/EXPOSURE (Summary)**

3,4-Dichlorophenyl isocyanate's use as an intermediate for organic synthesis may result in its release to the environment through various waste streams. If released to water, 3,4-dichlorophenyl isocyanate will hydrolyze rapidly. Other fate processes in water will be unimportant by comparison. If released to the atmosphere, 3,4-dichlorophenyl isocyanate will exist primarily in the vapor phase. Vapor-phase 3,4-dichlorophenyl isocyanate will degrade in the atmosphere by reaction with photochemically produced hydroxyl radicals with an estimated half-life of approximately 36.5 days. Removal of atmospheric 3,4-dichlorophenyl isocyanate may occur through wet deposition and hydrolysis. If released to soil, 3,4-dichlorophenyl isocyanate is expected to have low to slight mobility based on estimated K<sub>oc</sub> values of 754 to 2557. However, since isocyanates hydrolyze rapidly in water, soil mobility, biodegradation, and other fate processes of 3,4-dichlorophenyl isocyanate are not expected to be important. Volatilization of 3,4-dichlorophenyl isocyanate is not expected from moist soils, but may be important from dry soils. Occupational exposure to 3,4-dichlorophenyl isocyanate can occur through dermal contact and inhalation. (SRC)]

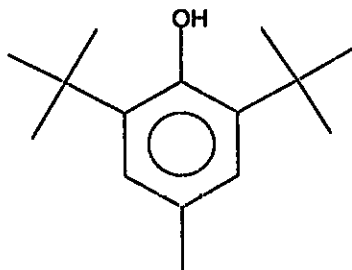
**HAZARD SUMMARY**

1,2-Dichloro-4-Phenyl Isocyanate can affect you when breathed in.

Exposure can severely irritate your eyes, skin, nose, throat, air passages and lungs.

Exposure may cause an asthma-like lung allergy to develop.

**BUTYLATED HYDROXYTOLUENE**  
(p-Cresol-2,6-di-tert-butyl)



Molecular Formula: C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O

Molecular Weight: 220.39

Substance Investigated as: Tumorigen, Mutagen, Human Data, Primary Irritant,  
Reproductive Effector

**MAJOR USE**

1. FOOD ADDITIVE
2. ANTIOXIDANT FOR SYNTHETIC RUBBERS, PLASTICS, SOAPS, ANIMAL & VEGETABLE OILS; ANTISKINNING AGENT IN PAINTS & INKS
3. IN CHEWING GUM BASE, PACKAGING MATERIALS, BUTTER, CANDY, PARAFFIN & MINERAL OILS
4. ... EMPLOYED TO RETARD OXIDATIVE DEGRADATION OF OILS & FATS IN VARIOUS COSMETICS & PHARMACEUTICALS
5. Used by Shell Chemical Company as a stabilizer for monomers.
6. BHT is used as an antioxidant in pyrethrum extract, an insecticide product.
7. Stabilizer in motor and aviation gasoline.
8. Antioxidant for petroleum products, jet fuels, food products, food packaging, animal feeds
9. Satisfies ASTM D910-64T for use in aviation gasoline.

**HAZARDOUS REACTIONS**

Oxidizers.

WHEN HEATED TO DECOMPOSITION, EMITS TOXIC FUMES.

**WARNING PROPERTIES**

Skin, Eye and Respiratory Irritations:

BHT dust is irritating if in contact with the eyes, nose or throat

**HAZARD SUMMARY**

2,6-Di-tert-Butyl-p-Cresol can affect you when breathed in.

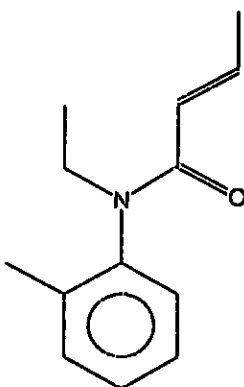
2,6-Di-tert-Butyl-p-Cresol may damage the developing fetus.

***Cancer Hazard***

There is evidence that 2,6-Di-tert-Butyl-p-Cresol affects the development of cancer cells in animals. It prevents liver cancer while it facilitates the development of cancer in other organs. Many scientists believe there is no safe level of exposure to a carcinogen. Such substances may also have the potential for causing reproductive damage in humans.



## CROTAMITON



Molecular Formula: C<sub>13</sub>-H<sub>17</sub>-N-O

Molecular Weight: 203.31

Substance Investigated as: Drug

### MAJOR USE

Drug

### SUMMARY OF TERATOLOGY STUDIES

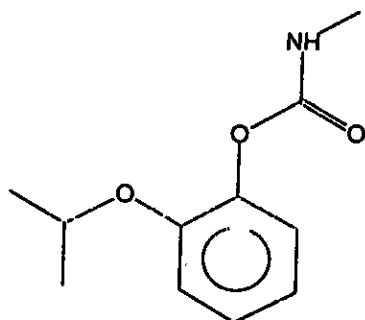
Crotamiton is used topically to treat scabies and itching.

### HAZARD SUMMARY

Crotamiton is N-ethyl-o-crotonyltoluide. It is used in a 10% solution as a topical scabicide and antipruritic. In a summary of unpublished investigations that was supplied by one drug company, (Westwood Pharmaceuticals, Inc., Buffalo NY), no significant reproductive toxicity was observed when this compound was administered orally or dermally to rats or rabbits.

The dermal absorption of crotamiton through intact and damaged skin was estimated, using a radiolabeled isomer, to range between 3 and 6% of each applied dose. No data were located on possible reproductive or lactation effects of this compound. Some observers recommend the use of pyrethrins (#1180) with piperonyl butoxide (#1653) as the preferred treatments of scabies and lice during pregnancy (1,2).

**PROPOXUR**  
**(Phenol, 2-(1-methylethoxy)-, methylcarbamate)**



Molecular Formula: C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N-O<sub>3</sub>

Molecular Weight: 209.27

Substance Investigated as: Agricultural Chemical, Mutagen, Human Data, Reproductive Effector

**MAJOR USES**

1. Insecticide; Molluscicide
2. EFFECTIVE AGAINST COCKROACHES, FLIES, MOSQUITOES ... ALSO ... FOR CONTROL OF WOOLY APHIDS, BUGS, & LEAF HOPPERS.
3. MEDICATION (VET) HAZARD SUMMARY

**ENVIRONMENTAL FATE/EXPOSURE (Summary)**

Propoxur, known chemically by *o*-isopropoxyphenyl N-methylcarbamate or 2-(1-methylethoxy)phenol methylcarbamate, is an insecticide and molluscicide characterized by a fast knockdown and long residual effect. It will be released to the environment when it is applied as a spray or dust or used in bait to control household pests as well as lawn and garden insects. If released on soil it would not adsorb strongly to the soil. In one field study, 75% of propoxur disappeared from sandy soil in 100 days but levels were virtually unchanged in muck and silt loam soils. However, the rate of biodegradation is markedly increased when the soil has been previously exposed to methylcarbamate pesticides. Additionally, abiotic hydrolysis should be important in alkaline soils. Propoxur is readily degradable in water (half-life: from 1 day to 1 week). In surface layers of water it will photolyze relatively rapidly, especially when humic material is present (half-life 13 - 88 hr). Degradability increases with temperature, high microbial populations, the presence of mud and biota, and increasing pH. Volatilization, adsorption to sediment and bioconcentration in fish should not be important fate processes. Propoxur would be released into the atmosphere primarily as a dust or aerosol and be subject to gravitational settling. The vapor phase chemical should react with photochemically produced hydroxyl radicals and have a half-life of about 4 hr. People will primarily be exposed to propoxur where it is used to control insects, both indoors and outdoors.

*PROPOXUR*

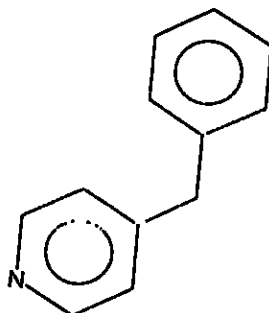
**HAZARDOUS SUMMARY**

Propoxur can affect you when breathed in and by passing through your skin. Exposure can cause severe carbamate poisoning, with symptoms of headache, sweating, nausea and vomiting, diarrhea, muscle twitching, loss of coordination and even death.

Propoxur is a cholinesterase inhibitor, but its effects in humans have generally been mild and self-limited. However, it has been associated with aplastic anemia progressing to leukemia in a small number of children. From its ability to cause cholinesterase inhibition and its reported association with aplastic anemia and leukemia, propoxur is in Class 3 (may cause irreversible effects which can be life-threatening) for general toxicity.

Propoxur has been embryotoxic and caused birth defects and behavioral alterations in the offspring of experimental animals. It is therefore in Class B+ (multiple reproductive effects in animals but no human data) for reproductive hazard. The actual human reproductive hazard is unknown. As with all chemicals, unnecessary exposure should be avoided.

## PYRIDINE,4-(PHENYLMETHYL)



Molecular Formula: C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N

Molecular Weight: 169.24

### ACUTE TOXICITY

LD50/LC50 - LETHAL DOSE/CONC 50% KILL

Rat

LD50 - ROUTE: Oral; DOSE: 560 uL/kg

TOXIC EFFECTS:

Sense Organs and Special Senses (Nose, Eye, Ear, and Taste) - Chromodacryorrhea

Behavioral - Somnolence (general depressed activity)

Gastrointestinal - Hypermotility, diarrhea

Mouse

LD50 - ROUTE: Intravenous; DOSE: 25 mg/kg

LD50 - ROUTE: Oral; DOSE: 630 uL/kg [National

TOXIC EFFECTS:

Behavioral - Tremor

Lung, Thorax, or Respiration - Dyspnea

Gastrointestinal - Ulceration or bleeding from stomach

Bird - Wild Bird Species

LD50 - ROUTE: Oral; DOSE: 18 mg/kg

